

THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

Patent Number: JP6306264
Publication date: 1994-11-01
Inventor(s): AJIOKA MASANOBU; others: 03
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP6306264
Application Number: JP19930094056 19930421
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L67/04; C08J5/18; C08K5/10
EC Classification:
Equivalents: JP3290496B2

Abstract

PURPOSE: To provide a safe decomposable thermoplastic resin composition having softness, stretchability and sufficient stability under normal using condition and usable in food material, medical goods, etc.

CONSTITUTION: The thermoplastic polymer composition is composed mainly of a polylactic acid or a copolymer of lactic acid and other hydroxycarboxylic acid and contains a cyclic oligomer of lactic acid as a plasticizer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306264

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 57/04	LPD	8933-4J		
C 0 8 J 5/18	CFD	9267-4F		
C 0 8 K 5/10	K J V	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-94056

(22)出願日 平成5年(1993)4月21日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 味岡 正伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 樋口 長二郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリマー組成物

(57)【要約】

【目的】 柔らかくて伸びがあり、同時に通常の使用条件下で十分な安定性を持つ、食品や医療用等に用いることができる安全な分解性熱可塑性組成物を提供する。

【構成】 可塑剤として乳酸の環状オリゴマーを含む、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

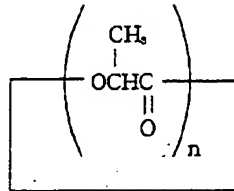
【請求項1】 可塑剤として乳酸の環状オリゴマーを含む、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物。

【請求項2】 乳酸がL-乳酸、D-乳酸またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ヒドロキシカルボン酸がグリコール酸、または6-ヒドロキシカプロン酸であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】 乳酸の環状オリゴマーが下記一般式(化1)で表される物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【化1】



(式中、nは3～200を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は分解性を持った熱可塑性ポリマー組成物に関するものである。さらに詳しくは、可塑剤を含む柔軟なポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物に関するものである。これら熱可塑性分解性ポリマーは、包装材料や医療用材料として最近注目されているものである。

【0002】

【従来の技術】近年、商品の美観、衛生、荷作り輸送の問題から、包装用プラスチックの使用量が増加している。これにともない、家庭や工場から廃棄されるゴミの量も急増しており大都市周辺では埋設する土地の不足が深刻な問題になっている。

【0003】従来このような包装用プラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニール等が用いられていた。しかし、これらが自然環境中に廃棄された場合、これらの安定性のために分解することなく残留し、景観を損ない、海洋生物の生活環境を汚染するなどの問題を引き起こしている。

【0004】これらの問題を生じない分解性のポリマーを包装用材料として用いるための研究開発が多数行われている。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の材料を、でんぶんとブレンドすることにより、分解性を付与する試みがある。しかし、この方法では、でんぶんが分解して樹脂自体は崩壊するが、非分解

性のポリマー自体はそのまま残り、環境の汚染を進めると言われている。

【0005】一方、熱可塑性樹脂で生分解性のあるポリマーとして、ポリ乳酸または乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー（以下乳酸系ポリマーと略称する）が開発されている。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年で100%生分解し、又、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。しかし、ポリ乳酸は脆くて硬く、しなやかさに欠けるためにフィルム等の成形物にした場合には問題がある。

【0006】米国特許3,736,646と3,982,543には、ラクタイドコポリマーの柔軟性を得るために、揮発性の溶剤を可塑剤として用いることを開示している。しかし、溶媒を可塑剤として用いるとフィルム等の製品を保存または使用している間に溶剤が徐々に揮発してその効果がなくなってしまう。また、食品や医

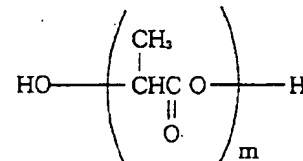
科用途の製品に対してはそれら溶媒の安全性の点から問題がある。

【0007】米国特許3,636,956と3,797,499には、手術用縫合糸として用いられるL-ラクタイド/D、L-ラクタイドコポリマーが示されている。これらは伸び率20%程度と柔軟性に欠けるものであり、柔軟性を与えるためにグリセリントリアセートやエチルベンゾエート、ジエチルフタレート可塑剤として用いることもできると記されている。しかし、これらの化合物は最近安全性の問題から食品に直接触れるフィルム等には使用が控えられる傾向があり、生体的合性の面でも疑問が残る。

【0008】米国特許5,180,765には、可塑剤として、10～40%の乳酸またはラクタイド、あるいは10～60%の下記一般式(化2)で表される線状の乳酸オリゴマーまたは線状のラクタイドオリゴマーを含むポリ乳酸が開示されている。しかし、環状のオリゴマーに関しては記載がない。

【0009】

【化2】



また、米国特許5,076,983には、可塑剤として0.1～9%のヒドロキシカルボン酸の環状2量体、環状でないヒドロキシカルボン酸の2量体、またはヒドロキシカルボン酸のオリゴマーを含むポリヒドロキシカルボン酸のフィルムが開示されているが、やはり環状のオリゴ

マーに関する記載はない。

【0010】このような乳酸、環状2量体または線状のオリゴマーをかなり含んだポリ乳酸またはポリヒドロキシカルボン酸は安定性が低く、通常の使用条件下において容易に加水分解されるために、このような組成物からできたフィルム等の成形物は比較的短期間に強度が落ち使用できなくなってしまうという大きな欠点がある。また、乳酸や線状のオリゴマーのように活性水素末端を持った化合物は、高温下でポリマーに混合する操作を行うとポリマー自身の分子量が低下してしまうという問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フィルム、糸、パッケージ材料等、特に食品包装材料あるいは医科用途に用いることができる、柔軟性を持ち、使用条件下での十分な安定性を持ったポリ乳酸を主成分とする熱可塑性組成物を得ることにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の問題を解決するために鋭意検討した結果、環状の乳酸オリゴマーを含んだ、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーが柔軟性を持ち、同時に通常の使用条件下でも十分な安定性を持つことを見だし本発明を完成した。

【0013】即ち、本発明は、可塑剤として乳酸の環状オリゴマーを含んだポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物に関するものである。

【0014】本発明に用いられるポリマーは、ポリ乳酸またはポリ乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー（以下これらを総称してポリ乳酸系ポリマーという）であり、その他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が用いられる。

【0015】ポリ乳酸系ポリマーは、乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から直接脱水縮合するか、乳酸の環状2量体であるラクタイドまたはヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えばグリコール酸の2量体であるグリコライド（GLD）や6-ヒドロキシカブロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトン（CL）等の共重合可能なモノマーを適宜用いて開環重合させた物でもよい。

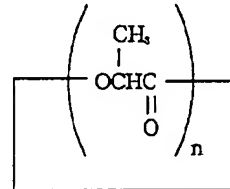
【0016】直接脱水縮合する場合は、乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系の溶媒の存在下で脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除去実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のポリ乳酸が得られる。

【0017】原料としての乳酸は、L-乳酸またはD-乳酸またはそれらの混合物のいずれでもよい。

【0018】可塑剤として用いる乳酸の環状オリゴマーは下記一般式（化3）で表されるものであり、式中のnは3から200の整数が好ましい。特に好ましくは10～100である。

【0019】

〔化3〕



また、各乳酸単位はL-乳酸でもD-乳酸でもかまわない。その製造法は特に限定されないが、例えば乳酸を希薄溶液中で脱水縮合することにより生成した高分子量の線状ポリ乳酸と比較的低分子量のまま存在する環状の乳酸オリゴマーを、分別沈澱法で分離することにより製造することができる。

【0020】本発明の環状の乳酸オリゴマーを乳酸系ポリマーに添加する方法としては、有機溶媒中に乳酸系ポリマーと環状の乳酸オリゴマーを溶解し混合することもできるし、熱溶融下に混合することもできるが特に限定されない。また、ポリ乳酸系ポリマーを乳酸から有機溶媒中で直接脱水することにより合成する場合には、反応溶液中で環状の乳酸オリゴマーを同時に生成させ、それらの混合物として単離することもできる。

【0021】乳酸系ポリマーには、通常公知の熱可塑性ポリマーや各種の改質剤を加え熱可塑性ポリマー組成物とすることもできる。公知の熱可塑性ポリマーとしては、ポリグリコール酸、ポリε-カプロラクトン等の分解性の物が好ましい。熱可塑性ポリマー組成物中の乳酸系ポリマーの占める割合は、目的とする分解性より任意の割合の物が用いられるが、一般的には50%以上が好ましい。又熱可塑性ポリマー組成物の製造は、公知の混練技術はすべて適用できるが、組成物の形状はペレット、棒状、粉状等で用いられる。

【0022】本発明の法で得られる熱可塑性組成物は、フィルム、糸、パッケージ材料、特に食品包装材料あるいは医科材料として必要な柔軟性と強度を備え、食品用としてまた生体適合性面からも安全であり、各種成型条件下および使用条件下で安定に使用できる。

【0023】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0024】

【実施例】

製造例1

50 90%L-乳酸10.0kgを150℃/50mmHg

で3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHgで共沸脱水反応を行い留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgのモレキュラシープ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い平均分子量 $M_w=110,000$ のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え100℃で希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HC112.kgとエタノール12.0kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%)を得た。得られたポリマーの平均分子量は $M_w=110,000$ であった。この粉末をベレット化機で処理しベレット状にして以下の試験に用いた。

【0025】製造例2

L-ラクタイド10kg(1.5モル)およびオクタン酸スズ0.01重量%と、ラウリルアルコール0.03重合%を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーを紐状に抜き出してベレット化し、ポリ-L-乳酸を得た。このベレットを65kgのジフェニルエーテルに100℃で溶解したのを40℃に冷却して析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HC112.kgとエタノール12.0kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末9.1kg(収率91%)を得た。得られたポリマーの平均分子量は $M_w=110,000$ であった。この粉末をベレット化機で処理しベレット状にして以下の試験に用いた。

【0026】製造例3

90%L-乳酸10.0kgを90%L-乳酸8.0kgと90%DL-乳酸20kgに変えたほかは製造例1と同様にして重合、ベレット化してポリ乳酸を得た。このポリマーの分子量は約10万であった。

【0027】製造例4

90%L-乳酸10.0kgを90%L-乳酸9.0kgと70%グリコール酸1.3kgに変えた他は製造例

1と同様にして重合、ベレット化し、L-乳酸とグリコール酸の共重合体を得た。このポリマーの分子量は10万であった。

【0028】製造例5

90%L-乳酸10.0kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル81.1kgを加え、150℃/35mmHgで共沸脱水反応を行い留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgのモレキュラシープ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃/15mmHgで40時間反応を行い平均分子量 $M_w=60,000$ のポリ乳酸溶液を得た。この溶液を70kgまで濃縮した後40℃まで冷却して析出した結晶を濾過して除き、59kgの濾液を得た。

【0029】この濾液を5.8kgまで濃縮し、n-ヘキサン11.6kgを加えて析出したオイル状のオリゴマーを分離した。このオイル状物をアセトニトリル5.8kgに溶解し、1N塩酸5.8kgを加えて30分攪拌後上層の淡黄色のオイル層を分離し、水5.8kgで洗浄する。このオイル層をクロロホルム2.9kgに溶解し、イソプロピルアルコール50lに排出して析出した結晶を濾過、乾燥することにより350gの結晶を得た。

【0030】この結晶の元素分析値は組成式 $C_8H_{12}O_5$ としたときの計算値：C；50.00%，H；5.60%であり、測定値はC；50.72%，H；5.79%であった。

【0031】また、フィールドデソープション法によるマスペクトル分析の結果を図1に示した。構成単位C₈H₁₂O₅の整数倍の分子量に相当するところに規則的にピークを示し環状のオリゴマーであることを示している。

【0032】また、DMSO-d₆溶媒で測定した¹H-NMRのデータを図2に示した。

【0033】製造例6

90%L-乳酸1.0kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末0.6gを加え、150℃/30mmHgでさらに6時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーをアセトニトリル4.5kgに溶解し、1N塩酸4.5kgを加えて30分攪拌後上層の淡黄色のオイル層を分離し、水4.5kgで洗浄する。このオイル層をクロロホルム2.3kgに溶解し、イソプロピルアルコール4lに排出して析出した結晶を濾過、乾燥することにより405gの結晶を得た。

【0034】また、フィールドデソープション法による

マスペクトル分析の結果を図3に示した。構成単位C, H, O₂の整数倍に18を加えた分子量に相当するところに規則的にピークを示し線状のオリゴマーであることを示している。

【0035】尚、ポリマーの平均分子量(重量平均分子量)はポリステレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

【0036】

装置 : 島津LC-10AD

検出器 : 島津RID-6A

カラム : 日立化成GL-S350DT-5, GL-S370DT-5

溶媒 : クロロホルム

濃度 : 1%

注入量 : 20 μ l

流速 : 1.0ml/min

実施例1

製造例1で得られたポリマー80gと、製造例5で得られた環状オリゴマー20gを180℃で動作する密閉式ミキサー中で均質化した後ベレット化した。この混合物を160℃の熱プレスで厚さ80 μ mのフィルムに成形した。透明でしなやかなフィルムが得られた。このフィルムの一部をサンプリングして測定した平均分子量は11万であった。このフィルムの引張強さは310kg/cm²であり、破断までの伸びは100%以上であった。

【0037】また、同フィルムを大気中に放置したところ3カ月後の強度保持率は100%であった。

【0038】実施例2

製造例2で得られたポリマーと、製造例5で得られた環状オリゴマーを80:20で混合して、クロロホルムに溶解して濃度15%のポリマー溶液とし、150mm×150mmのガラス板上にキャストして厚さ40 μ mの透明でしなやかなフィルムを得た。このフィルムの引張強さは300kg/cm²であり、破断までの伸びは100%以上であった。

【0039】また、同フィルムを大気中に放置したところ1カ月後の強度保持率は100%であった。

【0040】実施例3

製造例3で得られたポリマーと、製造例5で得られた環状オリゴマーを90:10で混合して、クロロホルムに溶解して濃度15%のポリマー溶液とし、150mm×150mmのガラス板上にキャストして厚さ40 μ mの透明でしなやかなフィルムを得た。このフィルムの引張強さは300kg/cm²であり、破断までの伸びは100%以上であった。

【0041】また、同フィルムを大気中に放置したところ

1カ月後の強度保持率は100%であった。

【0042】実施例4

製造例4で得られたポリマーと、製造例5で得られた環状オリゴマーを90:10で混合して、クロロホルムに溶解して濃度15%のポリマー溶液とし、150mm×150mmのガラス板上にキャストして厚さ40 μ mの透明でしなやかなフィルムを得た。このフィルムの引張強さは280kg/cm²であり、破断までの伸びは100%以上であった。

【0043】また、同フィルムを大気中に放置したところ1カ月後の強度保持率は100%であった。

【0044】比較例1

製造例5で得られた環状オリゴマー20gのかわりに、レークタイト20gを用いた以外は実施例1と同様にして厚さ80 μ mの透明でしなやかなフィルムを得た。このフィルムの引張強さは290kg/cm²であり、破断までの伸びは100%以上であった。

【0045】このフィルムを大気中に放置したところ1週間後に白濁し、1カ月後にはほとんど強度を失ってさわると形が崩れた。

【0046】比較例2

製造例5で得られた環状オリゴマーのかわりに、製造例6で得られた線状オリゴマーを用いた以外は実施例1と同様にして厚さ80 μ mの透明でしなやかなフィルムを得た。このフィルムの一部をサンプリングして測定した平均分子量は9万であった。このフィルムの引張強さは250kg/cm²であり、破断までの伸びは100%以上であった。

【0047】このフィルムを大気中に放置したところ、3カ月後にはほとんど強度を失ってさわると形が崩れた。

【0048】

【発明の効果】本発明により、フィルム、糸、パッケージ材料等、特に食品包装材あるいは医用用途に用いることができる、柔軟性をもち、使用条件下での十分な安定性を持ったポリ乳酸を主成分とする熱可塑性組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、製造例5で製造した乳酸の環状オリゴマーのフィールドデソープション法によるマスペクトルである。

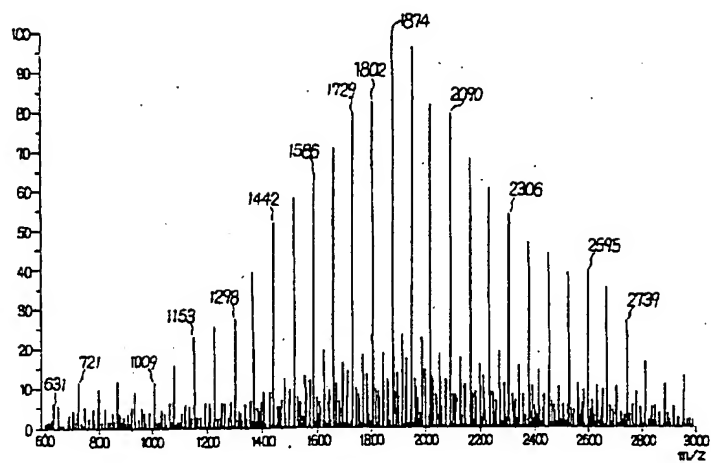
【図2】図2は、製造例5で製造した乳酸の環状オリゴマーのNMRスペクトルである。

【図3】図3は、製造例6で製造した乳酸の線状オリゴマーのフィールドデソープション法によるマスペクトルである。

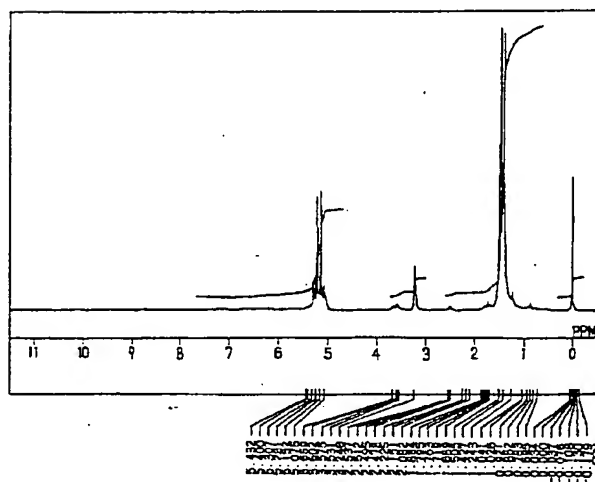
(6)

特開平6-306264

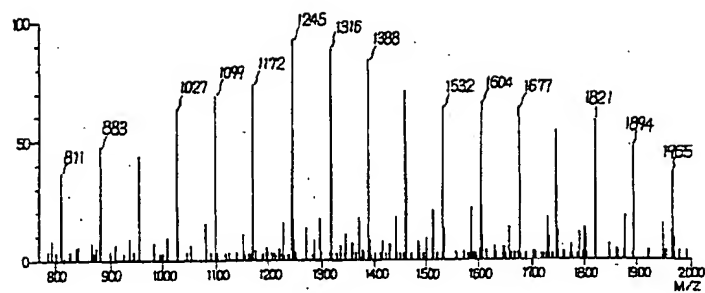
(圖1)



(圖2)



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内